

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)**End of Result Set**☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L6: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 4, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-320083

DERWENT-WEEK: 199711

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Multilayered structure - contg. core gas barrier film of ethylene!-vinyl! alcohol copolymer, intermediate layers of hydrophilic resin and polyolefin outer layers

PRIORITY-DATA: 1987JP-0072693 (March 26, 1987)

[Search Selected](#) [Search ALL](#) [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 63237950 A	October 4, 1988		008	
<input type="checkbox"/> JP 2581063 B2	February 12, 1997		006	B32B027/28

INT-CL (IPC): B29C 51/14; B29K 23/00; B29L 22/00; B32B 27/08; B32B 27/28; B32B 27/32 27/32

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63237950A

BASIC-ABSTRACT:

Multi-layered structure comprises core gas barrier film comprising ethylene/vinyl alcohol copolymer, intermediate layers of hydrophilic resin with adhesion with core-core- and skin-layers and satd. water content of at least 1% when immersed in water and outer skin layers of polyolefin. The structure may be treated by retort sterilisation. Pref. the core layer comprises saponified ethylene/vinyl acetate resin contg. 20-60 mol.% of ethylene with saponification deg. of at least 96%. The hydrophilic resin has heat bonding activity with core- and skin-layers and has satd. moisture content of at least 1%, i.e. wt. increase when the homopolymer is immersed in water at 23 deg.C for 24 hr. It catches moisture and prevents the degradation in the O2 gas blocking activity of the core layer in the retort sterilisation. It is pref. saponified ethylene/vinyl acetate copolymer contg. 50-90 mol.% of ethylene and saponification deg. of 70-95% or such polymer modified by unsatd. carboxylic acid or a blend of ethylene/vinyl acetate copolymer contg. 50-90 mol.% of ethylene with saponification deg. of 50-70% and a water-absorbing resin (e.g. PVA, polyvinyl acetate, nylon, etc.). The skin resin is pref. high- or low-density polyethylene, polypropylene or their mixt.

USE/ADVANTAGE - Multi-layered container has improved O2 gas blocking activity, thus reduced accumulative amt. of permeated O2 to improve the storage stability of food in it. It has low moisture absorption during its storage at room temp.

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-237950

⑤ Int.Cl.⁴

B 32 B 27/28

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

6762-4F

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 多層構造体

⑯ 特 願 昭62-72693

⑰ 出 願 昭62(1987)3月26日

⑱ 発 明 者 加 藤 武 男 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
⑲ 発 明 者 坂 巻 千 尋 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
⑳ 発 明 者 山 本 秀 樹 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
㉑ 出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

多層構造体

2. 特許請求の範囲

(i) エチレンービニルアルコール系共重合体からなるガスバリア層と該ガスバリア層の両側にガスバリア層に対して接着性を有し、水中飽和含水率が1%以上の親水性樹脂層を設けた構造の加熱殺菌に適した多層構造体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエチレンービニルアルコール系共重合体をガスバリア層とした多層構造体で、レトルト殺菌等の加熱殺菌によるガスバリア性の低下を小さくしたことを特徴とする多層構造体に関する。

(従来技術)

エチレンービニルアルコール系樹脂は優れたガスバリア性、透明性を有し容器フィルム等を構成するガスバリア層として広く利用されている。こ

ガスバリア層により食品、医薬品等の内容物の酸化による劣化が防止でき内容物の長期保存が可能となった。ここでいうエチレンビニルアルコール系樹脂とはエチレンー酢酸ビニル共重合体及び同ケン化物と同義である。

しかしながら、エチレンー酢酸ビニル共重合体は低湿度状態では優れた酸素ガスバリア性を示すが、高湿度状態や含水率が高い場合には酸素ガスバリア性は大幅に低下する。その為、一般にはポリエチレン、ポリプロピレン等の低透湿性の疏水性高分子を両面に積層し使用される。

エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の酸素ガスバリア性が優れている理由として、分子間あるいは分子内水素結合が他の高分子に比べ強力な点が挙げられる他に、分子鎖の対称性、極性などが相乗して寄与していることが挙げられる。これに対し、エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の含水率が高くなると、吸着された水分子はまず親水性のOH基に結合し、含水率の増加に伴って吸着水は分子間の水素結合を破壊し、酸素分子拡

酸の為に必要な分子運動を可能ならしめ、酸素透過係数の増加をもたらすものと考えられている。

この状態からさらに含水率が増大すれば、吸着水の他に自由水が存在するようになって、更に分子間力は弱まり、分子運動に対する可塑化効果により、酸素透過係数は増々大きくなると考えられている。

このようなエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を透明なレトルト殺菌用多層容器として使用する場合、レトルト殺菌における120℃程度の熱水又は蒸気に対する耐熱性の点から、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の両側にポリプロピレンを積層するのが一般的である。

しかしながら、レトルト殺菌時の加熱加圧状態では、ポリプロピレンの透湿度は常温時に比べ1.5～2.0倍増大する為、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層の含水率は急激に増加し、それとともに酸素ガスバリア性は大巾に低下する。

この様なレトルト殺菌により、酸素ガスバリア性が大巾に低下した多層容器は、レトルト殺菌後

法としては、外層のポリプロピレン層の厚さを内層のポリプロピレン層の厚さに比べ薄くすることにより、レトルト殺菌の保存時におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が吸収した水の外気への放出速度を早め、酸素ガスバリア性の回復を早めるものである。しかし、この方法は外層ポリプロピレンが薄いため、レトルト殺菌時のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層の吸水量が多い。

その為、酸素ガスバリア性の低下度合が大きく、その回復速度が速いとしても長期的に見て累積透過酸素量が若干低減出来る程度であり、さらに、レトルト殺菌後初期においては、逆に容器内の酸素濃度が高くなるため、内容物によっては劣化を助長する恐れがある。

第3の方法としては、特公昭61-34392号公報により、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層の両側を乾燥剤を含む層で保護することにより、レトルト殺菌時に浸入する水を捕捉し、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層の含水

の保存により、徐々にエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物層の水分が外部に放出されることにより、酸素ガスバリア性は回復するものの、長期間を要し、その用途は比較的劣化に対する許容酸素量の大きい内容物や、保存期間の短いもの、に限定されている。

これらの問題点を改良するために、主に3つの方法が検討されており、その1はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物自体に体熱水性を付与する方法であり、その2は、エチレン-酢酸ビニル共重合体が吸収した水の放出速度を早め、酸素ガスバリア性の回復を早める方法であり、その3は、水の浸入を防ぐ保護層をエチレン-酢酸ビニル共重合体層の両側に設け、酸素ガスバリア性の低下を抑える方法である。

第1の方法については、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物におけるエチレン含有率を増大させることにより、耐水性、耐熱水性が向上するが、それに伴って本来の酸素ガスバリア性が大巾に低下するため実用的ではない。また、第2の方

法の増加を低減化し、酸素ガスバリア性の低下を抑える方法が提案されている。この方法では、レトルト殺菌による酸素ガスバリア性の低下は抑えられるが、乾燥剤を含む(10～20wt%)ことにより、当然のことながら透明性は犠牲となり不透明な容器となり、商品アピール効果が半減する欠点があった。

以上は食品の酸化劣化を抑制する為に酸素の侵入を防ぐ点に着目した方法であるが、実際には、酸素の侵入を防ぐとともに、酸化反応を助長する紫外線の透過を抑制する事も重要である。紫外線は酸素ラジカル及びこれと反応する油脂等の官能基、ラジカルの生成を飛躍的に増大させる。この紫外線の透過を防ぐ為には通常顔料などを容器に練込むか又は印刷等の手段により紫外線吸収層を設ける等が行なわれる。しかしながらこの方法では当然の如く内容物の視認性は損われ、商品性は大きく低下する。

(解決しようとする問題点)

エチレン-ビニルアルコール系樹脂をガスバリ

ア層とした多層容器またはフィルムはガスバリア性に優れるがレトルト殺菌等の加熱殺菌を行なうとその熱および水分の影響によりガスバリア性が低下してしまっていた。

この欠点を改良する為に特公昭61-34392号公報に示されるようにガスバリア層を保護する位置に乾燥剤を配合した保護層を設けることによりレトルト殺菌時に侵入する水分を吸着し、ガスバリア層まで水分が達しないようにしてガスバリア性を維持する方法が提案されている。

しかしながら、この方法では乾燥剤の添加により当然の如く容器は不透明となるかまたは分散して存在する乾燥剤の為に見えが低下するおそれがあった。

本発明は上記欠点を解消しレトルト殺菌によるバリア層の低下を抑ええることができる容器、フィルム等の多層構造体を提供する事を目的とする。

(問題点を解決するための手段)

エチレンービニルアルコール系共重合体をガス

のものである。

次に本発明の親水性樹脂層について説明する。本発明における親水性樹脂層の親水性樹脂とは、ボイル又はレトルト殺菌時に外層又は内層のポリオレフィン樹脂層を通して侵入する水を捕捉する吸水能力と、外層又は内層のポリオレフィン樹脂層と、エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物層を熱接着させる接着能力を兼備するものである。その為に、親水性樹脂の水中飽和含水率は少なくとも1%以上、好ましくは2%以上必要である。ここで水中飽和含水率とは、プラスチックを23℃の水に24時間浸漬したときの重量増加率を示すものである。

水中飽和含水率とボイル又はレトルト殺菌時の高温状態での含水率の関係は親水性樹脂の組成や、殺菌温度により一概には言えないが、高温状態の方が1~1.5倍の含水率を示し、含水速度も大巾に速くなる。

また親水性樹脂の含水量は、その含水率と樹脂重量の積となるので、当然親水性樹脂の厚さは、

バリア層とし、該ガスバリア層の両側にガスバリア層に対して接着性を有し、かつ水中飽和含水率が1%以上の親水性樹脂層を設ける事により解決した。具体的には第1図に示すように、エチレンービニルアルコール系共重合体からなるガスバリア層1の両側にガスバリア層に対して接着性を有し、かつ水中飽和含水率が1%以上である親水性樹脂層2、2、該親水性樹脂層2、2の外側にポリオレフィン層3、3からなる多層構造体である。

本発明においてポリオレフィン樹脂層は、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、及びその混合物であり、殺菌温度により使い分けることが出来る。すなわち、レトルト殺菌(115℃-60分、120℃-30分等)に用いる場合には、耐熱性の点から、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、又はこれらの混合物が好ましい。次に本発明で用いるエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物は、高いガスバリアー性により内容物の保存性を向上させる為、エチレン含有率20~60モル%、ケン化度96%以上、好ましくは99%以上

厚い方が有利であり、レトルト殺菌等での侵入水の捕捉効果は高い。

この様に、高温高湿状態で含水率、含水速度が増大し、親水性樹脂が厚い程含水量が増えると言うものの、本発明の多層構造体が供される殺菌温度条件範囲(80℃-60分ボイル殺菌~121℃-30分レトルト殺菌)、及び実用上取りうる親水性接着樹脂の厚さ範囲(5μ~100μ)において、親水性樹脂の水中飽和含水率が1%以下では、実用上エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の酸素ガスバリアー性の劣化を防ぐことは出来ない。

本発明における親水性樹脂層の樹脂をより具体的に説明すれば、単一ポリマーが水中飽和含水率1%以上の吸水性と、ポリオレフィン層とエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物層を熱接着させる接着力を共に満足させるものと、熱接着力はあるが、水中飽和含水率が1%以下のポリマー又は1%以上でもより高性能化する必要のあるポリマーに、高含水率のポリマーを配合したものに分類され、どちらも使用できる。

前者の例としては、エチレン含有率50～90モル％、ケン化度70～95％のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、又はその不飽和カルボン酸変性物等であり、後者の例としてはエチレン含有率50～90モル％、ケン化度50～70％のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物又は、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンと、高含水率のポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ナイロン等を熱接着力を実用上問題のない程度に保持出来る範囲で混合したものである。ここで不飽和カルボン酸変性とは、カルボン酸基、酸無水物基及びこれらの誘導体を共重合又はグラフト重合させることを意味し、カルボン酸基、酸無水物基及びこれらの誘導体として具体的には、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸無水物、無水マレイン酸、メタクリル酸エチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジグリシジル等である。

次に、本発明の多層構造体の製造方法について述べる。本発明の多層構造体は、多層を構成する

熱可塑性樹脂を押出機により加熱熔融させ積層化する押出し成形法又は射出成形法により形成され、より具体的には、共押出しTダイキャスト法、共押出しインフレーション法、多層ブロー成形法、多層インジェクション・ブロー成形法により形成出来る。

このうち、共押出しTダイキャスト法を例にとつてさらに説明すれば、本発明の多層構造体を構成する、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物親水性接着樹脂をそれぞれ別の押出機に供給し、各押出機内で加熱熔融させた後、熔融樹脂合流部にて、第1図に示す層構成となるべく熔融状態にて積層化し、Tダイよりシート状に押出し、冷却することにより5層構造のフィルム又はシートの構造体を得られる。これらの多層フィルム又はシートを袋状に熱シールするか、真空又は圧空成形等により深絞り熱成形することにより多層容器として使用できる。

以上の様な製造方法、及び前記製造方法は特殊なものではなく、多層構造体を製造する上では一

般的に採用される方法であり、本発明の多層構造体も既存の設備により従来通り容易に製造出来る。以下本発明を実施例により説明する。

(実施例-1)

共押出し多層シート製造装置により、表-1に示す樹脂を3台の押出機より同時押出しし、熔融樹脂合流部にて合流後、Tダイよりシート状に押出し冷却することにより、従来より用いられている疎水性接着樹脂及び本発明の親水性樹脂をそれぞれ接着層とする2種類のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を中間層とする総厚520 μ の3種5層シートを得た。

なお、各層の厚さはNo.1、No.2共に同じで、内外層200 μ 、接着層40 μ 、中間層40 μ であった。

(表-1)

	サンプル No. 1	サンプル No. 2
第1押出機 (径90mm) (内外層)	エチレン-プロ ピレンランダム コポリマー	同 左
第2押出機 (径50mm) (接着層)	無水マレイン酸 グラフトポリブ ロピレン	エチレン含有率72%、 ケン化度80%のエチ レン酢酸ビニル共重 合体ケン化物水中 飽和含水率2.5%
第3押出機 (径50mm) (中間層)	エチレン-酢酸ビニ ル共重合体ケン 化物(エチレン 含有率32%、ケ ン化度99%)	同 左

次に各々のシートをプラグアシスト真空成形法により、絞り比(深さ/開口径)0.2のトレー容器に成形し、内容物として水を充填後、二軸延伸ポリエステル(12 μ)ノアルミ箔(9 μ)ノポリプロピレン(50 μ)構成の蓋材をヒートシールし密封した。さらに、それら充填密封された多層容器を、レトルト殺菌装置により120℃-30分間の熱水式レトルト殺菌を行なった。

以上の様にしてレトルト殺菌して得られた多層

容器のレトルト殺菌1日後及び20℃-65%RHで1カ月間保存後の酸素透過率を測定した結果を表-2に示す。

(表-2)

	No.1	No.2
レトルト殺菌1日後の 酸素透過率 (cc/容器・day・atm)	0.96	0.15
レトルト殺菌1カ月後の 酸素透過率 (cc/容器・day・atm)	0.13	0.04

以上の結果より、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を中間層とするレトルト殺菌用多層容器として、外層及び内層をポリオレフィン樹脂層として、接着層に親水性樹脂を用いることにより、レトルト殺菌による酸素ガスバリアー性の低下度が小さな多層容器が得られた。

(実施例-2)

共押出し多層シート製造装置により、表-3に示す樹脂を実施例1同様3台の押出機より同時押出しし、溶融樹脂合流部にて合流後、T-ダイよりシート状に押出し冷却することにより、無機乾

燥剤を含む接着性樹脂及び本発明の親水性樹脂をそれぞれ接着層とする第1図に示すようなエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を中間層とする総厚520 μ の3種5層シートを得た。

なお、各層の厚さはNo.3、No.4、No.5共に同じで、内外層200 μ 、接着樹脂層40 μ 、中間層40 μ であった。

(表-3)

	サンプルNo. 3	サンプルNo. 4	サンプルNo. 5
第1押出機 (径90mm) (内外層)	エチレン-プロピレンランダム コポリマー	同 左	同 左
第2押出機 (径50mm) (接着層)	無水マレイン酸グラフトポリプロピ レン/乾燥剤(Na_2HPO_4) = 100/の混合物	無水マレイン酸グラフトポリプロピ レン/ポリビニルアルコール(ケン 化度75%) = 100/20 水中飽和含水率1.9%	無水マレイン酸グラフトポリプロピ レン/6-ナイロン=100/15 水中飽和含水率1.3%
第3押出機 (径50mm) (中間層)	エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン 化物(エチレン含有率32%、ケン化 度99%)	同 左	同 左

次に各々のシートを製造直後プラグアシスト真空成形法により、絞り比（深さ／開口径）0.2のトレー容器に成形し、内容物として水を充填後、二軸延伸ポリエステル（12 μ ）／アルミ箔（9 μ ）／ポリプロピレン（50 μ ）構成の蓋材をヒートシールし密封した。さらに、それら充填密封された多層容器を、レトルト殺菌装置により120℃-30分間の熱水式レトルト殺菌を行なった。

一方各々のシートを1カ年間室温保存した後、同様にプラグアシスト真空成形法により、絞り比（深さ／開口径）0.2のトレー容器に成形し、内容物として水を充填後、二軸延伸ポリエステル（12 μ ）／アルミ箔（9 μ ）／ポリプロピレン（50 μ ）構成の蓋をヒートシールし密封した。さらに、それらの充填密封された多層容器を、同様にレトルト殺菌装置により120℃-30分間の熱水式レトルト殺菌を行なった。

以上の様にしてレトルト殺菌して得られた各種多層容器のレトルト殺菌1日後及び20℃-65%RHで1カ年間保存後の酸素透過率を測定した。

以上の結果、接着樹脂層中に乾燥剤を共存させた場合も、親水性樹脂を用いた場合も、シール製造直後にトレー容器に成形したものは略同等に、レトルト殺菌による酸素ガスバリア性の低下度が小さな多層容器が得られたが、シート状態で1カ年室温保存した後に、トレー容器に成形したものでは、乾燥剤添加のものは保存中に、乾燥剤が吸湿した為か、レトルト殺菌による酸素ガスバリア性が低下した。これに対し、親水性接着樹脂を用いたものは、1カ年保存のものも、製造直後のものと殆んど同じ数値を示した。

〔実施例-3〕

実施例-1及び実施例-2と同様の方法により、表-5に示す樹脂を同時押出しし、水中飽和含水率が異なる親水性樹脂を接着層とするサンプルNo.6~No.8の3種類のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を中間層とする層間接着力1.2kg/25mm以上の総厚520 μ の3種5層シートを得た。

なお、各層の厚さはNo.6~No.8共同じて内外層200 μ 、親水性接着樹脂層40 μ 、中間層40 μ であった。

(表-4)

結果を表-4に示す。

項 目	No. 3 製造直後 1カ年保存後	No. 4 製造直後 1カ年保存後	No. 5 製造直後 1カ年保存後
	酸素透過率 (cc/容器・day・ata)	酸素透過率 (cc/容器・day・ata)	酸素透過率 (cc/容器・day・ata)
レトルト殺菌1日後の 酸素透過率 (cc/容器・day・ata)	0.16	0.19	0.27
レトルト殺菌1カ月後の 酸素透過率 (cc/容器・day・ata)	0.03	0.04	0.05

(表 - 5)

	サンプルNo. 6	サンプルNo. 7	サンプルNo. 8
第1押出機 (径90mm) (内外層)	エチレン-プロピレンランダム コポリマー	同 左	同 左
第2押出機 (径50mm) (接着層)	エチレン含有率81%、ケン化度65% のエチレン酢酸ビニル共重合体ケン 化物 水中飽和含水率0.6%	No. 5の親水性接着樹脂/6-ナ イロン=100/5 水中飽和含水率1.0%	No. 5の親水性接着樹脂/6- ナイロン=100/15 水中飽和含水率2.2%
第3押出機 (径50mm) (中間層)	エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン 化物(エチレン含有率32%、ケン化 度99%)	同 左	同 左

次に各々のシートのプラグアシスト真空成形法により、絞り比0.2の多層容器に成形し、実施例-1と同様の条件で、水を充填密封後レトルト殺菌した。

この様にして得られた多層容器のレトルト殺菌1日後及び20℃-65%RHで1カ月間保存の後の酸素透過率を測定した結果を表-6に示す。

(表 - 6)

	No. 6	No. 7	No. 8
レトルト殺菌1日後の 酸素透過率 (cc/容器・day・atm)	0.85	0.52	0.18
レトルト殺菌1カ月後の 酸素透過率 (cc/容器・day・atm)	0.11	0.07	0.04

以上の結果より、水中飽和含水率0.6%の親水性接着樹脂を用いたNo.6では実施例-1の疎水性接着樹脂を用いたNo.1と比較して、レトルト殺菌による酸素ガスバリア性の低下度合はやや小さいものの、実用上不十分であり、これに対し水中飽和含水率1%以上の親水性樹脂を用いたNo.7、No.8では実用性のある効果が認められ、特に水中

飽和含水率2%以上の親水性接着樹脂を用いると顕著な効果が認められた。また各サンプル共レトルト殺菌による割離、外観不良等は見られずきわめて実用性の高い多層容器であった。

(発明の効果)

本発明の親水性接着樹脂を用いた多層容器は、レトルト殺菌によるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の酸素ガスバリア性の低下度合いが、従来の多層容器に比べ非常に少なく、その結果、容器を通して内容物に侵入する累積透過量が低減化され、内容物の保存性を大巾に向上できる。かつ室温保存中の吸湿性は低いので経時安定性も良好であり、その効果は長期間にわたり持続するので、取り扱いも容易であり、広い用途範囲に使用出来る。

また本発明は従来の製造装置及び工程をそのまま使用でき、かつ材料コストも大巾に上ることなく製造できるので経済的である。

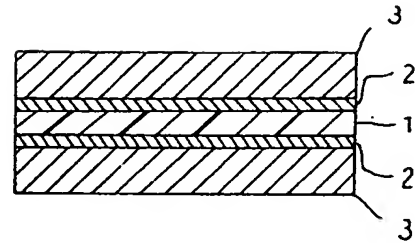
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の多層構造体を示す横断面図で

ある。

- (1) … ガスバリア層 (2) … 親水性樹脂層
(3) … ポリオレフィン層

特許出願人 凸版印刷株式会社
代 表 者 鈴 木 和 夫



第 1 図